

JO 1146974
JUN 1983

<p>89-210103/29 A97 G02 CANO 03.12.87 CANON KK 03.12.87-JP-304591 (08.06.89) C09d-11 ink jet recording liq. for e.g., video printers - contains water-soluble dye and beta-cyclodextrin C09-093284</p>	<p>A(3-AA, 12-W7D) G(2-A4A)</p>
<p>Ink jet recording liq. contains water-soluble dye and beta-cyclodextrin. Concn. of the dye is pref. 0.1-1.0 wt%. Concn. of cyclodextrin is pref. 1-3 mol per mol dye. The recording liq. is pref. used as light-coloured ink in a light and shade double ink recording system. USE/ADVANTAGE - The recording liq. is useful for full colour recording. The ink has superior resistance to light exposure. In an example, a light coloured ink used in a light and shade double ink printing system was prepd. by compounding (pts. wt.) C.I. Acid Red 25 0.5, distd. water 50.0, ethylene glycol 30.0, polyethylene glycol 10.0, N-methyl-2-pyrrolidone 9.0 and beta-cyclodextrin 0.2. (app Dwg.No.0/0)</p>	

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA
Unauthorized copying of this abstract not permitted.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-146974

⑪ Int. Cl.

C 09 D 11/00

識別記号

1 0 1
P S Z

庁内整理番号

A-8416-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録液

⑮ 特 願 昭62-304591

⑯ 出 願 昭62(1987)12月3日

⑰ 発 明 者 鈴木 鋭 一 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キャノン株式会社
玉川事業所内

⑱ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録液

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性染料及びβ-シクロデキストリンを含むことを特徴とするインクジェット記録液。

(2) 染料濃度が0.01乃至1.0重量%である特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

(3) 同一色を染料濃度の異なる2以上のインクを用いて記録するための記録液であって、その内の淡インクである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

(4) β-シクロデキストリンの濃度が染料1モル当り1乃至2モルである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット記録に用いられる記

録液(以下インクという)に関し、更に詳しくは濃淡インク法において、淡色部又は複色部であっても優れた耐光性を有する画像を与えるインクに関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式はフルカラー化が容易なノンインパクト技術の1つとして注目を集めている。特にビデオイメージをプリントアウトするビデオプリンタやパソコンコンピュータグラフィックス(CG)のハードコピーをプリントアウトするプリンタの記録方式として、プリンタのテクスチャー(質感)、色再現性、色調の豊かさ等の点で適している。

インクジェット記録方式には種々の方式が提案されているが、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各インクの各々の1つ以上について、染料濃度の異なる2以上のインクを用いるインクジェット記録方法(濃淡インク法)を既に我々は提案している。

上記方法によれば、ハイライト用インク(淡イ

シク)及びダーク用インク(濃インク)を用いるため、画像のハイライト部からダーク部の広い濃度域に亘って滑らかな色再現が可能である。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、上記濃淡インク法において、淡インクを用いることは画像形成上のメリットは大きい、形成される画像の耐光性に問題がある。すなわち、淡インクを使用している画像部分が濃インクを使用している画像部分よりも、耐光性がやや低いという問題がある。

一般にインクジェット記録においては、インクとして水性インク、すなわち水溶性染料を記録剤として用いて行うことが多く、画像の色調に優れるが、画像の耐光堅牢度に問題があるものが多く、染料の選択に困難があった。特に濃インクとしてはある程度以上の濃度で使用する場合には、比較的堅牢なものであっても、淡インクとして低濃度領域で使用すると、褪色が生じ画像の堅牢度が不十分であった。

この様に淡インク特有の耐光性の問題は、染料

分子の集合状態に起因するものと考えられる。すなわち、高濃度の状態の染料分子は、インク中において多数の分子が集合して大きな集合体となっており、これが記録紙上に記録されても比較的大きな分子集合状態を保持しており、その為に優れた耐光性を示すものと考えられる。しかしながら、染料濃度が低い場合すなわち淡インクの場合には、例え、分子の集合体が形成されていてもその大きさが数分子程度と小さく、その為記録紙上においても十分な集合状態が保たれず、光によって発生したラジカル種や活性酸素(一重項酸素)等によって攻撃を受け易く、耐光性が低いものと考えられる。

従って本発明の目的は、染料濃度が低い淡インクであっても耐光性に優れた画像形成が可能なインクジェットインクを提供することである。

又、本発明の別の目的は、濃淡インク法において、淡色部及び濃色部において耐光性に優れた画像を形成するインクジェットインクを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、水溶性染料及び β -シクロデキストリンを含むことを特徴とするインクジェットインクである。

(作 用)

インク、特に染料濃度の比較的低い淡インク中に、 β -シクロデキストリンを含有させることによって、染料分子は β -シクロデキストリンによって包接され、記録紙上に記録された後でも、光によって発生した有害ラジカルや一重項酸素の攻撃が少なくなり画像の耐光性が改善される。

インク中に加えた β -シクロデキストリンがインク中の染料の耐光性を向上させるメカニズムについて良くは解っていないが、次の様に考えられる。

すなわち、染料が集合体を形成(自己会合)できる濃度でインク中に存在する場合、すなわち濃インクの場合には、各々の染料分子の発色部は、集合時の隣接分子のもたらす立体障害により保護

され、紫外光や可視光によって発生した有害ラジカル($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CO}$)や一重項酸素による攻撃(エネルギー移動や電子移動)を事実上困難にしている。

一方、染料分子が集合体を形成できないか又はできても数分子の様な場合、すなわち淡インクの場合には、自己会合による発色部の保護が望めない、 β -シクロデキストリンの様な包接化合物によって染料を包接する事によって、発色部が保護され、画像の耐光堅牢度が向上するものと推定される。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様により本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクは、例えば、水、水溶性染料、水溶性有機溶剤、親脂剤及び他の添加剤からなる如く、それらの個々の成分及び配合割合等はいつでも従来公知のインクジェット記録用のインクと同様なものでよく特に限定されない。

本発明のインクは、上記個々の成分からインク

を調合する際に、その中に同時に β -シクロデキストリンを配合することによって得られるものである。インク中に添加する β -シクロデキストリンの量は、インク中の染料に対して染料1モル当たり1乃至2モル程度が最も好ましい範囲であり、この範囲より著しく少ないと耐光性の向上効果が不十分であり、又、著しく多いとインク中で析出したり、インクの粘度が上昇し過ぎる等の問題が生じるので好ましくない。

本発明は特に淡インクにおいて有効であり、本発明で言う淡インクとは、使用するインクジェット記録ヘッドの階調表現力、例えば、ドット径を変調する事が出来るもの（ピエゾ素子を用いたグールド方式）とか、ドット径が一定で画素当りのドット打込数や打込みパターン（ディザパターン）を変えるもの（バブルジェット方式、サイロニクス方式）とかによって、又、使用する記録紙によっても異なるが、その染料濃度は概略0.01乃至1重量程度のものを言う。更に、使用する染料の持つ分子吸光係数の大きさによっても、染

料濃度が変わることは勿論である。すなわち、淡インクとは、画像構成時のハイライト部の反射濃度にして、0乃至0.5、好ましくは0乃至0.3を再現するインクを言う。

本発明は夫々個々には公知であるインク用染料を選択して、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）及び必要に応じてブラック（Bk）のインクを調製し、更に同一色に関し少なくとも一色は濃度の異なる2以上の濃淡インクを調製してカラー画像を形成する際の淡インクとして有用である。

このような場合においては、従来の方法では、淡色部の褪色及び混色部の変色が速く、カラー画像全体として耐光性に欠けるものであったが、本発明においては、これらの淡色部及び混色部特にマゼンタ染料を含む部分も優れた耐光性を有するので、画像全体として優れた耐光性を有するカラー画像が提供される。

又、染料に関しては、従来のインクに使用されている酸性染料、直接染料等のいずれの水溶性染

料に対しても有効であるが、特にマゼンタ染料の様に淡色部で褪色し易い染料、例えば、C.1. アシッドレッド35、37等のマゼンタ染料に特に有効である。

（実施例）

次に実施例を挙げて更に本発明を具体的に説明する。

実施例1

第 1 表

	イ ン ク		
	A	B	C
C.1 アシッドレッド35	2.0部	1.0部	0.5部
蒸 留 水	49.0部	50.0部	50.2部
ジエチレングリコール	30.0部	30.0部	30.0部
ポリエチレングリコール	10.0部	10.0部	10.0部
N-メチル-2 ピロリドン	9.0部	9.0部	9.0部
β -シクロデキストリン	-	-	0.3部

上記第1表の配合に従って組成し、組成物を約1時間攪拌した後、0.5 μ mのメンブランフィルターにより濾過して、マゼンタ濃インクA、B

及び本発明のマゼンタ淡インクCを得た。

比較例1

実施例1のインク中のインクCの配合において、 β -シクロデキストリンを除外した比較例のマゼンタ淡インクDを調製した。

実施例2

C.1. アシッドレッド35をC.1. アシッドレッド37に代えて、実施例1と同様に組成し、マゼンタ濃インクE、F及び本発明のマゼンタ淡インクGを得た。

比較例2

実施例2のインク中のインクGの配合において、 β -シクロデキストリンを除外した比較例のマゼンタ淡インクHを得た。

実施例1及び2及び比較例1及び2のインクについて、下記の試験を行い、その性能を比較した。

（1）耐光性（単色）

インクジェットカラープリンタRP-601（キャノン製）を用い、2cm×2cmの大きさのカ

第 2 表

ラーパッチを作成し、キセノンフェードメーター C i - 3 5 F (Atlas Electric 社製) にて、1 0 0 時間の全照射を行い、照射前後の色差 ΔE^* (L^* , a^* , b^* 色空間の色差) を算出し、 $\Delta E^* = 0$ 乃至 3 を \bigcirc 、 $\Delta E^* = 3$ 乃至 7 を Δ 、 $\Delta E^* = 7$ 乃至 15 を \times として評価した。

(2) 画像での耐光性評価

同じくプリンタ R P - 6 0 1 を用い、同プリンタの 8 色のインク中、マゼンタの 3 色のみを、実施例及び比較例のインクに交換して女性の顔を含んだ人物画を記録し、C i - 3 5 F での光照射 1 0 0 時間後の肌色部の変退色が殆ど変化しない場合を \bigcirc 、変化に気づく程度を Δ 、著しく目立つ場合を \times として評価した。結果を下記第 2 表に示す。

(以下余白)

	単 色	画 像
インク A	\bigcirc	\bigcirc
インク B	\bigcirc	\bigcirc
インク C	\bigcirc	\bigcirc
インク D	\times	\times
インク E	\bigcirc	\bigcirc
インク F	\bigcirc	\bigcirc
インク G	\bigcirc	\bigcirc
インク H	\times	\times

上記第 2 表から明らかな様に、 β -シクロデキストリンを適当量含み且つ染料濃度の低い淡インクからなる画像の耐光性は優れているのに対して、含まないインクは著しく退色し画像品位を劣化した。

(効 果)

以上述べた様にインク中に β -シクロデキストリンを添加することによって、該インクからなる

画像の耐光性が改善される。特に画像のハイライト部及びダーク部を表現する為に、対応する淡インク及び濃インクを具備するインクジェット記録方法に用いられるインクにおいて、淡インクが β -シクロデキストリンを含む事によって、単色での耐光性及び画像での偏色時の耐光性が向上した。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 勝 広